

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 78 02347**

(11) N° d publication :

(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

**2 378 814**

(54) Procédé de fabrication d'un mélange de poudres de poly(oxyphényliène) et de caoutchouc de diène.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). C 08 J 3/14; C 08 L 9/00, 71/04.

(22) Date de dépôt ..... 27 janvier 1978, à 15 h 20 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 31 janvier 1977, n. 764.517 aux noms des inventeurs.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 34 du 25-8-1978.

(71) Déposant : GENERAL ELECTRIC COMPANY, résidant aux Etats-Unis d'Amérique.

(72) Invention de : Arthur Katchman et Robert Milton Summers.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

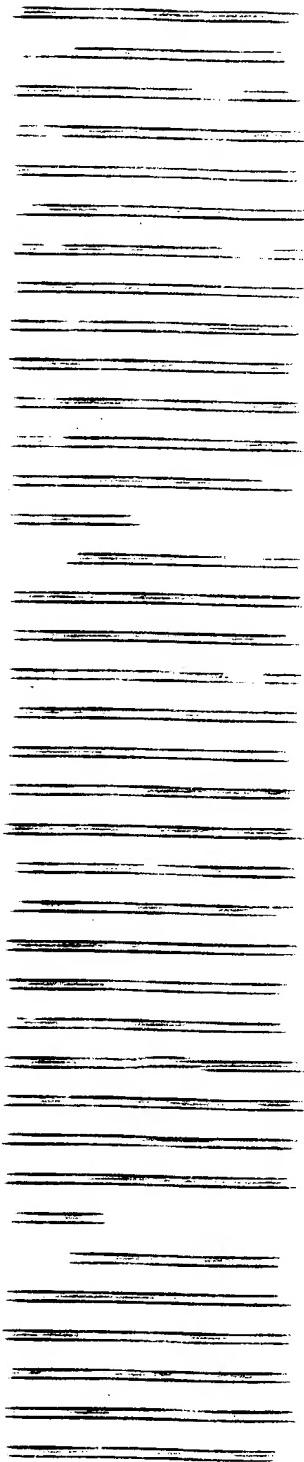
(74) Mandataire : A. Catherine. GETSCO, 42, avenue Montaigne, 75008 Paris.

Cette invention concerne des résines synthétiques en mélange, et plus particulièrement, une composition de poly (oxyphénylène) modifiée au caoutchouc et son procédé de fabrication.

On connaît les poly (oxyphénylènes) et ils sont décrits dans de nombreuses publications, parmi lesquelles les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 3 306 874, 3 306 875, 3 257 357 et 3 257 358. Les poly (oxyphénylènes) de masse molaire élevée sont des matériaux thermoplastiques techniques à haute performance qui présentent des viscosités de fusion et des points de ramollissement relativement élevés, c'est-à-dire supérieurs à 275°C, et qui sont utiles pour de nombreuses applications commerciales nécessitant une bonne résistance à température élevée, parmi lesquelles on peut citer la formation de films, de fibres et d'articles moulés.

On sait aussi que, bien qu'ils possèdent les propriétés avantageuses ci-dessus, ils présentent certaines propriétés qui sont contre-indiquées par certaines utilisations commerciales. Par exemple, les pièces moulées à partir de poly (oxyphénylènes) sont quelque peu fragiles à cause de leur faible résistance aux chocs. De plus, on considère que les viscosités de fusion et les points de ramollissement relativement élevés sont un inconvénient pour beaucoup d'applications. On peut former des films et des fibres à partir d'un poly (oxyphénylène) à l'échelle commerciale en utilisant des techniques en solution, mais la transformation à l'état fondu n'est pas intéressante du point de vue commercial à cause des températures élevées requises, nécessaires pour ramollir le polymère et les difficultés que cela entraîne comme l'instabilité, le changement de couleur et la nécessité d'utiliser un équipement particulièrement conçu pour ce procédé de transformation à des températures élevées. On peut former des articles moulés par des techniques de transformation à l'état fondu, mais les températures élevées sont encore défavorables.

On sait, dans la technique, que l'on peut changer matériellement les propriétés des poly (oxyphénylènes) en les mélangant avec d'autres polymères. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 379 792 décrit, par exemple, un procédé pour améliorer l'aptitude à la transformation à l'état fondu des poly (oxyphénylènes). Selon ce brevet, on améliore les propriétés d'écou-



lement des poly (oxyphénylènes) en les mélangeant avec environ 0,1 à 25 parties en poids d'un polyamide. On décrit, dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 361 851, une composition de poly (oxyphénylène) comprenant un poly (oxyphénylène) en mélange avec une polyoléfine. On ajoute la polyoléfine pour améliorer la résistance aux chocs et la résistance aux solvants agressifs. Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 383 435, on fournit un moyen pour améliorer simultanément l'aptitude à la transformation à l'état fondu des poly (oxyphénylènes) et beaucoup des propriétés du polystyrène. L'invention de ce brevet est basée sur la découverte que l'on peut combiner les polystyrènes modifiés, en toutes proportions, pour obtenir des mélanges dont beaucoup de propriétés sont améliorées par rapport à celles de chacun des constituants.

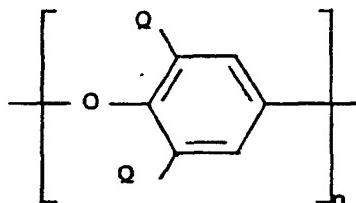
Le brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 383 435 présente une réalisation recommandée qui est une composition comprenant un polystyrène renforcé au caoutchouc hautement résistant aux chocs et un poly (oxy dialkyl-2,6 phénylène-1,4). On recommande de cette composition parce qu'elle satisfait aux objectifs mentionnés d'amélioration de l'aptitude à la transformation à l'état fondu du poly (oxyphénylène) et présente l'avantage supplémentaire d'améliorer la résistance aux chocs des pièces moulées à partir du mélange. De plus, on peut déterminer sur commande la composition du mélange de poly (oxyphénylène) et de polystyrène hautement résistant aux chocs pour obtenir des propriétés prédéterminées qui se situent entre celles du polystyrène et celles du poly (oxyphénylène) en réglant le rapport des deux polymères. Ceci est dû au fait que le mélange présente un ensemble unique de propriétés thermodynamiques et non pas deux ensembles distincts de propriétés - c'est-à-dire une pour chacun des constituants du mélange comme c'est classique pour les mélanges de l'art antérieur.

On a trouvé que c'était la teneur en caoutchouc ou en polybutadiène hautement résistant aux chocs qui améliorait la résistance aux chocs du poly (oxyphénylène), et à cet égard, on a encore trouvé que l'amélioration de la résistance aux chocs était directement proportionnelle à la teneur en caoutchouc du polystyrène. Puisqu'une résistance aux chocs élevée est une

~~et de caoutchouc à cause d'un greffage ou d'une coréaction entre le poly (oxyphénylène) et le caoutchouc pendant la réaction de polymérisation.~~

La présente invention remédie également aux difficultés rencontrées précédemment et fournit un moyen pour augmenter la teneur en dièse d'une composition préhomogénéisée de poly (oxyphénylène) - polystyrène. On peut ajouter à la fois du polybutadiène et d'autres caoutchoucs à un poly (oxyphénylène), avec ou sans additifs polymères. Le procédé de la présente invention rend la préparation d'une solution d'un poly (oxyphénylène) dans un caoutchouc préhomogénéisé dans un milieu solvant. L'opération des solides à partir de la solution en y mélange non-solvant. Le précipité recueilli est constitué d'une émulsion homogène finement divisé du poly (oxyphénylène) et de caoutchouc que l'on peut transformer pour le mettre sous n'importe quelle forme voulue, par exemple, par moulage par compression, etc. Les pièces moulées formées à partir de cette émulsion poudre préparés conformément au procédé de cette invention donc dépourvues d'agrégats relativement plus gros de caoutchouc.

Les poly (oxyphénylènes) qui font partie de cette invention, de préférence, pour motif de base, un motif résultant de la formule :

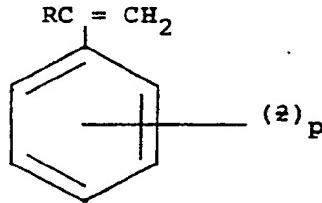


où l'atome d'oxygène du groupe éther d'un motif est relié au benzénique du motif adjacent, n est un entier positif au moins égal à 100, et chacun des groupes Q représente un substituant monovalent choisi parmi l'hydrogène, les radicaux hydrocarbonés, les radicaux hydrocarbonés et les radicaux oxyhydrocarbonés halogénés ayant au moins un atome de carbone entre l'atome d'halogène et le noyau et les radicaux oxyhydrocarbonés. On peut trouver des poly (oxyphénylènes) correspondant à la formule ci-

dessus dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique 3 306 874, 3 306 875, 3 257 357 et 3 257 358 précédemment cités. Dans les poly (oxyphénylènes) les plus recommandés, chacun des groupes Q représente un radical alkyle, et particulièrement un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone. Le poly (oxyphénylène) le plus recommandé est le poly (oxy diméthyl-2,6 phénylène-1,4).

Comme on l'a noté précédemment, on peut utiliser les poly (oxyphénylènes) conformes à cette invention, seuls ou en combinaison avec une résine supplémentaire, de préférence un polystyrène, et mieux encore un polystyrène hautement résistant aux chocs. Comme on l'a décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 383 435 précédemment cité, la résine de styrène que l'on peut combiner avec le poly (oxyphénylène) comprendra au moins 25 % en poids de motifs polymères dérivés d'un monomère répondant à la formule :

20



30

dans laquelle R représente l'hydrogène, un groupe alkyle inférieur ou un halogène ; 2 représente un élément choisi dans le groupe constitué par le groupe vinyle, l'hydrogène, les halogènes, et les radicaux alkyles ayant de 1 à 4 atomes de carbone et p est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 5. La résine de styrène la plus recommandée pour satisfaire aux objets de cette invention est constituée par du polystyrène en mélange avec d'environ 30 à 35 % de polybutadiène.

35

Pour être plus brefs, le terme "composition de poly (oxyphénylène)", tel qu'il est utilisé ici, comprendra, les poly (oxyphénylènes) seuls ou en mélange avec une autre résine comme les polystyrènes décrits plus haut. De plus, il faut comprendre que ce terme couvre des poly (oxyphénylènes) contenant d'autres additifs, comme cela semblera évident à l'homme de l'art par exemple, des stabilisants, des pigments, des plastifiants, etc.

Selon cette invention on ajoute un caoutchouc à la composition de poly (oxyphénylène) principalement pour améliorer sa

réistance aux chocs. Bien que le polybutadiène soit le caoutchouc que l'on a utilisé jusqu'ici en liaison avec le poly (oxyphénylène) (ajouté à la composition sous forme de polystyrène hautement résistant aux chocs), la présente invention rend possible l'addition de n'importe quel caoutchouc, avec, en résultat, une amélioration de la résistance aux chocs, bien que le polybutadiène constitue encore la réalisation la plus recommandée, dans la mesure où il semble apporter les améliorations les plus importantes.

On peut citer comme exemples d'autres caoutchoucs qui font partie de la présente invention, les polybutadiènes modifiés, comme les polybutadiènes à terminaison hydroxy et carboxy, les polychlorobutadiènes, appelés néoprènes dans le commerce, les polyisobutylènes, y compris des copolymères avec l'isoprène, le polyisoprène, des copolymères d'éthylène et de propylène, des copolymères de diverses dioléfines et de nitriles acryliques, des caoutchoucs thiokols, des caoutchoucs de polysulfures, des caoutchoucs acryliques, des polyuréthanes, des copolymères de butadiène ou d'isoprène et de divers comonomères comme le méthacrylate de méthyle, le dichloro-3,4- $\alpha$ -methylstyrène, la méthylisopropénylcétone, la vinylpyridine, le styrène et les autres monomères insaturés voisins, les caoutchoucs de polyéthers, les caoutchoucs d'épichlorhydrine, etc.

La quantité de caoutchouc ajoutée à la composition n'est pas critique pour l'invention, l'amélioration de la résistance aux chocs étant directement proportionnelle à la concentration en caoutchouc. Toutefois, selon le caoutchouc particulier utilisé, il existe une concentration maximum au delà de laquelle les particules de caoutchouc commencent à s'agglutiner et à former des nodules à l'intérieur de la pièce moulée, dégradant ainsi diverses propriétés physiques. On donne ici un maximum de 30 % en poids de caoutchouc, pour établir une ligne directrice, mais cette teneur peut varier avec le caoutchouc utilisé comme on l'a noté précédemment. En dessous de 1 % de caoutchouc, on obtient peu d'amélioration de la résistance aux chocs et cette teneur représente en pratique une valeur minimum pour satisfaire aux objets de la présente invention. On recommande pour le caoutchouc une gamme comprise entre environ 5 et 20 % en poids du

mélange.

Quand on utilise d'autres résines avec les poly (oxyphénylènes) comme les polystyrènes ou le polystyrène hautement résistant aux chocs, on les emploie dans leurs quantités habituelles. Une composition particulièrement recommandée, conformément à cette invention, comprend un poly (oxyphénylène) en une quantité de 30 à 50 % en poids, un polystyrène en une quantité de 30 à 50 % et un caoutchouc en une quantité de 5 à 20 %.

Comme on l'a noté précédemment, on prépare le mélange de polymère et de caoutchouc en préparant une solution comprenant le poly (oxyphénylène), les autres constituants du mélange et le caoutchouc dans un milieu solvant et en précipitant le mélange par addition d'un agent de précipitation non-solvant classique. Il faut noter que la récupération d'un polymère à l'aide d'un non-solvant n'est pas nouveau dans la technique, et que l'on a utilisé de tels procédés jusqu'à ce jour pour récupérer un poly (oxyphénylène) pur par précipitation à l'aide d'un non-solvant alcoolique comme le méthanol à partir d'une solution dans un solvant comme le benzène. L'invention réside ici en la préparation et la transformation d'un mélange de poly (oxyphénylène) et de caoutchouc en évitant les difficultés de l'art antérieur comme la formation de nodules, etc.

Connaissant l'idée directrice de l'invention, et les polymères concernés, le choix des combinaisons du solvant et du non-solvant qui conviennent sera évident pour l'homme de l'art et on pourra facilement déterminer les solvants et les non-solvants qui conviennent en se reportant aux manuels classiques et par une expérimentation de routine. En général, le solvant devra être un bon solvant du poly (oxyphénylène), bien qu'il soit seulement nécessaire qu'il soit un assez bon solvant du caoutchouc, une dissolution incomplète du caoutchouc étant satisfaisante. A cet égard, le terme "caoutchouc solvaté" est supposé signifier un caoutchouc complètement ou partiellement dissout dans le milieu solvant. Les solvants recommandés pour satisfaire aux objets de cette invention sont les solvants aromatiques monocycliques comme le benzène, le toluène, le xylène, et leurs formes halogénées comme le dichlorobenzène. Les solvants aliphatiques halogénés comme le trichloroéthylène et le perchloroéthylène constituent

d'autres bons solvants. On peut citer, parmi les bons non-solvants, à la fois des poly (oxyphénylènes) et de la plupart des caoutchoucs, des alcools comme l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool n-propyle, l'alcool n-butylique, l'alcool butylique secondaire et l'alcool (carbonyl)méthylisobutylique, des esters comme l'acétate d'éthyle, l'acétate d'isopropyle, l'acétate de n-butyle, l'acétate de butyle secondaire, l'acétate d'amyle, l'acétate de méthylamyle, l'acétate d'hexyle, l'acétate de méthoxy-2 éthyle, l'acétate d'éthoxy-2 éthyle, l'acétate de but-oxy-2-éthyle ; les éthers de glycols comme le méthoxy-2 éthanol, le butoxy-2 éthanol, le (méthoxy-2 éthoxy)-2 éthanol, l'(éthoxy-2 éthoxy)-2 éthanol, le(butoxy-2 éthoxy)-2 éthanol.

Les solvants les plus recommandés sont les solvants aromatiques, en particulier les solvants hydrocarbonés monocycliques comme le benzène et le toluène. Les non-solvants les plus recommandés sont les alcools, en particulier les alcools aliphatiques qui ont de 1 à 4 atomes de carbone comme le méthanol et l'éthanol.

Il est évident que bien que l'on ai indiqué les solvants et les non-solvants ci-dessus, comme convenant généralement, comme exemples, il peut exister diverses combinaisons de poly (oxyphénylènes) et de caoutchouc particuliers pour lesquelles un ou plusieurs des solvants et des non-solvants précédemment cités ne conviennent pas, et ainsi, le choix d'un solvant ou d'un non-solvant particulier dépendra des polymères particuliers utilisés.

Pour la réalisation de la présente invention, la concentration en poly (oxyphénylène) et en caoutchouc dans le solvant avant la précipitation n'est pas critique à condition que la quantité de caoutchouc soit composée entre 0,5 et 30 % en poids. Ils peuvent en général être contenus dans la solution en une quantité allant jusqu'aux limites de solubilité pour le solvant particulier utilisé. On recommande, de préférence un milieu réactionnel contenant d'environ 10 à 30 % en poids de constituants polymères.

On recueille le mélange de poly (oxyphénylène) et de caoutchouc à partir de la solution en la mélangeant avec un non-solvant des matériaux. On y parvient en ajoutant doucement le milieu

de réaction contenant le poly (oxyphénylène) et le caoutchouc au non-solvant et en recueillant le précipité au fur et à mesure de sa formation. Pour obtenir une poudre homogène ayant une taille de particules relativement petite, on agite de préférence le non-solvant à l'aide d'un agitateur à vitesse élevée pendant l'addition de la solution au non-solvant.

On a trouvé que la vitesse d'addition et le degré d'agitation du non-solvant ne sont pas critiques. Si on utilise des solutions contenant plus d'environ 35 % en poids de caoutchouc dans le procédé de mélange avec le solvant, on a trouvé qu'on pouvait obtenir soit une poudre grossière soit un produit désagrégé. On recueille le précipité à partir du non-solvant selon des techniques connues comme la filtration ou la centrifugation. Après les avoir recueillies, on sèche les poudres et on les moule sous n'importe quelle forme voulue en utilisant des procédés de moulage classiques. On peut, par exemple, faire passer les poudres dans une extrudeuse et les découper en pastilles pour les mouler ensuite. On peut aussi mouler les poudres directement à la forme voulue. Le procédé de transformation particulier utilisé ne fait pas partie de cette invention. Avant le moulage, on peut aussi mélanger le mélange de poudres par des moyens mécaniques avec un polymère supplémentaire comme le polystyrène.

Bien qu'on ne souhaite pas se limiter par une théorie, on pense que le précipité recueilli diffère de celui du brevet 3 663 661, en ce qu'il est constitué par un simple mélange mécanique du poly (oxyphénylène) et du caoutchouc, alors que l'on pense que le précipité du brevet cité est constitué au moins en partie par du poly (oxyphénylène) et du caoutchouc ayant réagi.

On comprendra mieux le procédé de la présente invention en se reportant aux exemples suivants.

EXEMPLE 1.

On a préparé une solution comprenant 1000 g de poly (oxydiméthyl-2,6 phénylène-1,4) de marque poly (oxyphénylène) PPO vendu par la General Electric Company et 200 g de polybutadiène, de marque SOLPRENE 203 vendu par la Phillips Petroleum Company dissous dans 16 litres de toluène. On a ajouté lentement la solution ainsi formée à 21 litres de méthanol en mélangeant à vitesse éle-

vée au fur et à mesure de la formation du précipité. On a séparé le précipité de la solution et on l'a séché. On a obtenu un mélange homogène finement divisé de poudres. On a moulé les poudres sous forme d'éprouvettes de traction et on a trouvé qu'elles pré-  
 5 sentaient une température de déformation à chaud de 181 ° C, un résistance aux chocs Izod de 0,370 kg/cm d'encoche, une limite d'élasticité en traction de 562,4 kg/cm<sup>2</sup>, une résistance à la traction de 625,6 kg/cm<sup>2</sup> et un allongement de 70 %.

EXEMPLE 2.

10 On a répété le procédé de l'exemple 1 mais on a préparé la solution avec 880 g de poly (oxyphénylène), 200 g de polybutadiène et 920 g d'un polystyrène cristallin de marque Dylène 8 vendu par la Sinclair Koppers Company. On a fait précipiter les poudres sous forme d'un mélange homogène, finement divisé et on les a moulées sous forme d'éprouvettes. On a trouvé que les éprouvettes présentaient une température de fléchissement sous charge de 123° C, une résistance aux chocs Izod de 0,171 kgm/cm d'encoche, une limite d'élasticité en traction de 611,6 kg/cm<sup>2</sup>, une résistance à la traction de 534,3 kg/cm<sup>2</sup> et un allongement de 17 %.  
 15  
 20 EXEMPLE 3.

On a répété le procédé de l'exemple 1, en utilisant le benzène comme solvant et l'isopropanol comme non-solvant. On a obtenu des résultats similaires.

EXEMPLES 4 à 6.

25 On a répété le procédé de l'exemple 2 en remplaçant le polybutadiène par un copolymère de styrène-butadiène. On utilisait le copolymère séquencé de styrène-butadiène de marque Kraton 4119 de la Shell Chemical Company. La composition des mélanges formés et leurs propriétés physiques sont données dans le tableau suivant.

30

Composition (poids %)	4	5	6
Polyoxyphénylène	80	45	45
Polystyrène	6,5	47	48,5
Copolymère styrène-butadiène	13,5	8	6,5

Propriétés physiques		4	5	6
Température de déformation à chaud (°C)		164	126	129
Résistance aux chocs Izod 5 (kg/cm d'encoche)		0,321	0,165	0,119
Limite d'élasticité en traction 10 (kg/cm <sup>2</sup> )	639,7	688,9	731,1	
Résistance à la traction 15 (kg/cm <sup>2</sup> )	646,8	555,4	562,4	
Allongement (%)	57	30	40	
EXEMPLE 7.				
On a répété le procédé de l'exemple 1, en utilisant 1.700 g de poly (oxyphénylène), et 300 g de Solprène 203. A 530 g de poudre homogène finement divisée récupérée à partir de la solution, on a ajouté 470 g de polystyrène cristallin finement divisé. On a extrudé le mélange et on l'a moulé sous forme d'éprouvettes. On a trouvé que les éprouvettes présentaient une température de déformation à chaud de 125° C, une résistance aux chocs Izod de 0,131 kg/cm d'encoche, une limite d'élasticité en traction de 703 kg/cm <sup>2</sup> , une résistance à la traction de 541 kg/cm <sup>2</sup> et un allongement de 53 %.				
EXEMPLE 8.				
On a répété le procédé de l'exemple 1 en utilisant 800 g de poly (oxyphénylène) et 400 g d'un mélange de copolymères séquencé et statistique de butadiène (48 %) et de styrène (52 %) vendu par la Phillips Petroleum Co. sous la marque Solprène 103. A 600 g de poudre finement divisée obtenue par précipitation on a ajouté 400 g de polystyrène cristallin finement divisé. On a ensuite extrudé le mélange et on l'a moulé sous forme d'éprouvettes. On a trouvé que ces éprouvettes présentaient une limite d'élasticité en traction de 604,6 kg/cm <sup>2</sup> , une résistance à la traction de 520,2 kg/cm <sup>2</sup> , une résistance aux chocs Izod de 0,1666 kg/cm d'encoche et un allongement de 50 %.				
35				

**EXEMPLE 9.**

On a répété le procédé de l'exemple 1 en utilisant 900 g de poly (oxyphénylène) et 133 g d'un copolymère statistique à 75/25 de butadiène et de styrène vendu par la Phillips Petroleum Co sous la marque Solprène 1.206. A 575 g de poudre obtenue par précipitation, on a ajouté 425 g de polystyrène cristallin. On a extrudé le mélange et on l'a moulé sous forme d'éprouvettes. Ces éprouvettes présentaient une limite d'élasticité en traction de  $731,1 \text{ kg/cm}^2$ , une résistance à la rupture de  $555,4 \text{ kg/cm}^2$ , un allongement de 28 % et une résistance aux chocs Izod de  $0,100 \text{ kgm/cm}$  d'encoche.

**EXEMPLE 10.**

On a répété le procédé de l'exemple 1, en utilisant 1.200 g de poly (oxyphénylène) et 180 g d'un copolymère séquencé de butadiène-styrène contenant 75 % de butadiène et vendu sous la marque Solprène 1.205 par la Phillips Petroleum Co. A 625 g du poly (oxyphénylène) modifié au caoutchouc, on a ajouté 475 g de polystyrène cristallin. On a extrudé ce mélange et on l'a moulé sous forme d'éprouvettes. Les éprouvettes présentaient une température de déformation à chaud de  $125^\circ \text{ C}$ , une résistance aux chocs Izod de  $0,081 \text{ kgm/cm}$  d'encoche, une limite d'élasticité en traction de  $787,4 \text{ kg/cm}^2$ , une résistance à la traction de  $611,6 \text{ kg/cm}^2$  et un allongement de 39 %.

**EXEMPLE 11.**

On a répété le procédé de l'exemple 10 en utilisant 700 g de poly (oxyphénylène) et 208 g de Solprène 1.205. On a préparé un mélange de 648 g de ce poly (oxyphénylène) modifié au caoutchouc et de 352 g de polystyrène cristallin, on l'a extrudé et moulé sous forme d'éprouvettes. Ces éprouvettes présentaient une résistance aux chocs Izod de  $0,240 \text{ kgm/cm}$  d'encoche, une limite d'élasticité en traction de  $681,9 \text{ kg/cm}^2$ , une résistance à la traction de  $601,6 \text{ kg/cm}^2$ , et un allongement de 73 %.

**EXEMPLE 12.**

On a préparé une solution de 800 g de poly (oxyphénylène) dans le toluène et on l'a fait précipiter comme dans l'exemple 10. On a extrudé la poudre fine et on l'a moulée sous forme d'éprouvettes. On a trouvé que ces éprouvettes présentaient une température de déformation à chaud de  $192^\circ \text{ C}$ , une résistance aux chocs Izod de  $0,065 \text{ kgm/cm}$  d'encoche, une limite d'élasticité en traction de  $815,5 \text{ kg/cm}^2$ , une résistance à la traction de  $646,8 \text{ kg/cm}^2$ , et un allongement de 48 %.

EXEMPLE 13

On a répété le procédé de l'exemple 2 en utilisant 450 g de poly (oxy-phénylène) et 550 g de polystyrène cristallin. Les éprouvettes fabriquées dans le matériau obtenu présentaient une température de déformation à chaud de 5 124° C, une limite d'élasticité en traction de 843,6 kg/cm<sup>2</sup>, une résistance à la traction de 386,7 kg/cm<sup>2</sup>, une résistance aux chocs Izod de 0,025 kgm/cm d'encoche et un allongement de 13 %.

EXEMPLE 14.

10 On a répété le procédé de l'exemple 2, en utilisant 450 g de poly (oxy-phénylène) et 550 g de polystyrène hautement résistant aux chocs de marque Cosden 8 25-T V vendu par la Cosden Oil Co. Les éprouvettes moulées présentaient une température de déformation à chaud de 123° C, une résistance aux chocs Izod de 0,140 kgm/cm d'encoche, une limite d'élasticité en traction de 15 703 kg/cm<sup>2</sup>, une résistance à la traction de 583,5 kg/cm<sup>2</sup> et un allongement de 33 %.

EXEMPLE 15.

20 On a préparé des solutions de poly (oxy-diméthyl-2,6 phénylène 1,4) (6,25 % en poids) (dans le toluène) qui contenaient 5,10 ,15 , 25, 35, 40, 45 et 50 % en poids de caoutchouc de polybutadiène (Taktène 1.202) en dissolvant 500 g de poly (oxy diméthyl-2,6 phénylène 1,4) dans 800 ml de toluène et en agitant avec le caoutchouc pendant 24 heures.

25 On a divisé chaque échantillon en quatre parties égales et on les a fait précipiter dans 250 ml de méthanol de l'une des quatre manières suivantes :

- I - Agitation rapide du non-solvant produite par un Dispersator, Premier Mill Corps, Temple, Pa. dans un récipient de verre de 8,89 cm de diamètre et de 16,51 cm de profondeur avec un disque métallique de 6,35 cm ayant 10 30 dents de scies placées alternativement à une vitesse de 550 - 750 tours (minute) et addition lente de la solution (3-4 ml/minute)..
- 2 - Agitation lente (Dispersator utilisé à 200-300 tours/minute) et addition rapide 9-11 . ml/minute).
- 3 - Agitation rapide et addition rapide.
- 35 4 - Agitation lente et addition lente.

Les résultats sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I

% Polybutadiène

Addition rapide de la solution

5

	Agitation lente du non-solvant	Agitation rapide du non-solvant
--	-----------------------------------	------------------------------------

5	poudre pelucheuse	poudre pelucheuse
---	-------------------	-------------------

10	"	"
----	---	---

15	"	"
----	---	---

10	25	"
	35	"
	40	"
	45	poudre grossière
	50	poussière légère

15	50	poussière serrée
----	----	------------------

Addition lente de la solution

20

	Agitation lente du non-solvant	Agitation rapide du non-solvant
--	-----------------------------------	------------------------------------

5	poudre pelucheuse	poudre pelucheuse
---	-------------------	-------------------

10	"	"
----	---	---

15	"	"
----	---	---

25	"	"
----	---	---

25	35	poudre grossière	poudre légère
	40	"	"
	45	poussière légère	poussière légère
	50	poussière serrée	poussière serrée

30

35

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un mélange en poudre d'un poly (oxyphénylène) et d'un caoutchouc de diène, caractérisé en ce qu'il comprend la formation d'une solution d'un poly (oxyphénylène) et d'un caoutchouc de diène dans un solvant contenant de 0,5 à 30 % en poids du caoutchouc et la précipitation du poly (oxyphénylène) et du caoutchouc sous forme d'un mélange homogène de poudres finement divisées par mélange de la solution avec un non-solvant du poly (oxyphénylène) et du caoutchouc.  
10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le poly (oxyphénylène) est un poly (oxy-diméthyl-2,6 phénylène-1,4) ayant une moyenne d'au moins 100 motifs récurrents par chaîne de polymère.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le caoutchouc est un polybutadiène.
4. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que l'on dissout le poly (oxyphénylène) dans le solvant en une quantité supérieure à celle du caoutchouc.
- 20 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on dissout également un polystyrène dans la solution avant l'étape de précipitation.
- 25 6. Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que le polystyrène est un polystyrène modifié au caoutchouc hautement résistant aux chocs.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on dissout le poly (oxyphénylène) dans le solvant en une quantité inférieure à celle du polystyrène modifié au caoutchouc.
- 30 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on mélange les poudres de poly (oxyphénylène) et de caoutchouc finement divisées obtenues avec un polystyrène.
- 35 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi les hydrocarbures aromatiques monocycliques et les hydrocarbures halogénés.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le solvant est le benzène ou le toluène.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications pré-

céquentes caractérisé en ce que le non-solvant est un alcool, un ester ou un éther de glycol.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le non-solvant est un alcool.

5 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le non-solvant est le méthanol.

14. Mélange de poudre obtenu selon l'une quelconque des revendications précédentes.

10 15. Article mis en forme, obtenu par moulage du mélange de poudre selon la revendication 14.

RECEIVED

MAR 28 2007

OIPE/JCWS